

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247741

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl. C08L 33/14
 C08F 2/48
 C08F 4/04
 C08F 4/32
 C08F212/12
 C08F220/30
 C08F220/38
 C08F220/58
 C08F228/02
 C08F230/02
 C08J 5/18
 C08K 7/02
 C08L 25/16
 H01M 8/02

(21)Application number : 2000-063758

(71)Applicant : JAPAN AUTOMOBILE RESEARCH
INST INC

(22)Date of filing : 08.03.2000

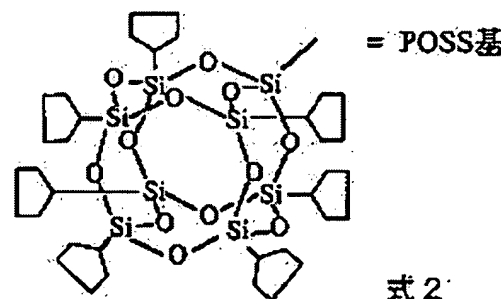
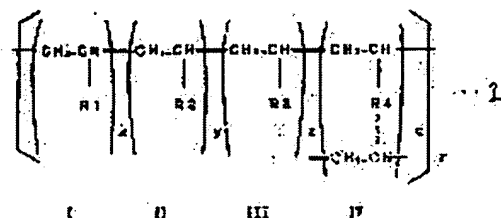
(72)Inventor : ARIMURA TOMOAKI

(54) ION-CONDUCTING FILM AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ion-conducting film for a polymeric solid fuel cell, having a methanol-barrier property, heat resistance, high ionic conductivity, mechanical strength, and inexpensiveness, and to provide a method of producing the same.

SOLUTION: This ion-conducting film is formed by combining an ion-conducting resin which comprises an aromatic monomer I, an ion-conducting monomer II, a high-volume monomer III, and a crosslinking agent IV and is expressed by the formula 1 with a fibrous aggregate to form a film. A nonwoven glass fabric is, for example, combined with the ion-conducting resin comprising t-butylstyrene as the component I, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid as the component II, methacryloxypropyl POSS (POSS is expressed by the formula 2) as the component III, and bisphenol A diglycerol ether diacrylate as the component IV.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-247741
(P2001-247741A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 0 8 L 33/14		C 0 8 L 33/14	4 F 0 7 1
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4 J 0 0 2
4/04		4/04	4 J 0 1 1
4/32		4/32	4 J 0 1 5
212/12		212/12	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-63758(P2000-63758)

(22)出願日 平成12年3月8日(2000.3.8)

(71)出願人 591056927

財団法人日本自動車研究所

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地 神
田ユニオンビル

(72)発明者 有村 智朗

茨城県牛久市中央5丁目11番地11号 KO
YO-V202号

(74)代理人 100090435

弁理士 齋藤 義雄

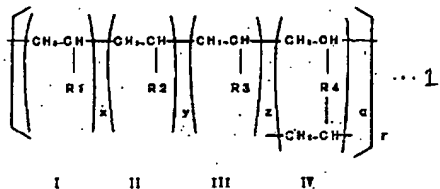
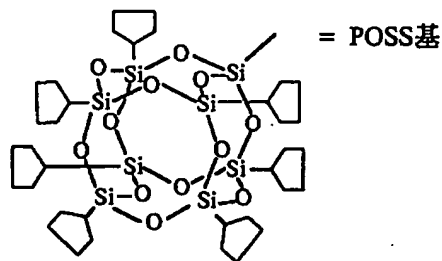
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン伝導膜及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

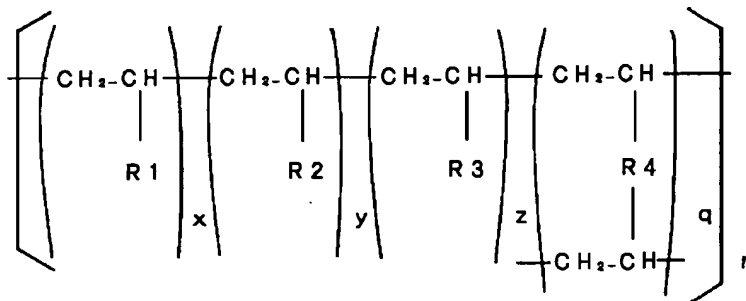
【課題】メタノールバリア性、耐熱性、高いイオン伝導性、力学的強度及び低価格性を有する固体高分子燃料電池用イオン伝導膜とその製造方法の提供。

【解決手段】芳香族系モノマーI、イオン伝導性モノマーII、高容積モノマーIII、架橋剤IVからなる式1のイオン伝導性樹脂と繊維集合体とを膜状に複合する。例えば、Iとしてメーブチルスチレン、IIとして2-アクリルアミド-2メチルプロパンスルホン酸、IIIとしてプロピルメタクリルPOSS、IVとしてビスフェノールAグリセロレートジアクリレートを用いたイオン伝導樹脂中にガラス不織布を複合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】（構造式1）



I

II

III

IV

芳香族系モノマーI、イオン伝導系モノマーII、高容積モノマーIII及び架橋剤IVからなる上記構造式1のイオン伝導樹脂と繊維集合体とを膜状に複合したことを特徴とするイオン伝導膜。

【請求項2】芳香族系モノマーIが芳香族系ビニルモノマーからなり、イオン伝導系モノマーIIが酸性基を有するビニルモノマーからなり、高容積モノマーIIIがケイ素-酸素、ケイ素-炭素、炭素-炭素結合の何れか1つ又は全部により立体的で籠形状を形成したものからなり、架橋剤IVは芳香族環からなり、有機繊維又は無機繊維の網状、織布状、不織布状、フィブリル状のうちから選択された繊維集合体と複合化されたことを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導膜。

【請求項3】芳香族系モノマーIはR1＝炭素数が所要個数の芳香族官能基からなり、イオン伝導系モノマーIIはR2＝炭素数が所要個数の炭化水素部分と所要個数のヘテロ原子を含む場合を許容するエーテル、エステル、アクリルアミド、アミド、アルキル部分及びスルホン酸基、リン酸の何れか1つ又は全部とが直鎖又は分岐直鎖状に化学結合したイオン伝導基を有するものからなり、高容積モノマーIIIは所要個数のケイ素又は酸素原子によって囲まれる複数の環状化合物が、相対するケイ素原子同士において酸素原子を介してケイ素-酸素-ケイ素結合する場合、所要本数のケイ素-酸素-ケイ素結合によって連結されることにより構成する籠形状化合物において、ケイ素が所要数員環の環状脂肪族炭素化合物と化学結合した構造を呈する嵩さ高い官能基を有するものからなり、架橋剤IVは芳香族環からなり、これらのビニルモノマーが共重合及び架橋したイオン伝導樹脂と合成繊維又はセラミックス、ガラス、金属、非金属系元素化合物のうち何れかからなる網状、織布状、不織布状、フィブリル状のうちから選択された繊維集合体がイオン伝導膜内部に包含されたことを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導膜。

【請求項4】芳香族系モノマーIが α -ブチルスチレン、イオン伝導系モノマーIIが2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、高容積モノマーIIIがプロピルメタクリルPOSS、架橋剤IVがビスフェノールA

グリセロレートジアクリレートであるイオン伝導樹脂中にガラス不織布が複合化されたことを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導膜。

【請求項5】請求項1～4何れかに記載のイオン伝導膜を製造する際に、芳香族系モノマーIの重量含有率が5%～80%、高容積モノマーIIIが0.1%～50%、また、架橋剤IVが0.02%～30%、疎水性重合開始剤が0.01%～20%さらには有機溶剤が1%～85%の各範囲内で構成される疎水重合相と、イオン伝導系モノマーIIが3%～90%、親水性重合開始剤が0.03%～25%また水が6%～95%の各範囲で含まれる親水性重合相からなるビニルモノマー溶液に対して繊維集合体をピックアップ20%～520%の範囲で含浸したことを特徴とするイオン伝導膜の製造方法。

【請求項6】請求項1～4何れかに記載のイオン伝導膜を製造する際に、芳香族系モノマーIの重量含有率が5%～80%、高容積モノマーIIIが0.1%～50%、また、架橋剤IVが0.02%～30%、疎水性重合開始剤が0.01%～20%さらには有機溶剤が1%～85%の各範囲内で構成される疎水重合相と、イオン伝導系モノマーIIが3%～90%、親水性重合開始剤が0.03%～25%また水が6%～95%の各範囲で含まれる親水性重合相に対して繊維集合体をピックアップ20%～520%の範囲で含浸した後、合成樹脂フィルムを用いて繊維集合体に密着させ、架橋エネルギーを繊維集合体に照射してビニルモノマー及び架橋剤を重合させることを特徴とするイオン伝導膜の製造方法。

【請求項7】熱伝導体、赤外線、遠赤外線照射装置の何れかにより繊維集合体のビニルモノマー含浸温度が35℃～220℃の範囲で0.5秒～4時間維持される条件又は波長190nm～700nmの範囲の紫外光又は可視光照射器を用いてビニルモノマー含浸体表面が0.5mW/cm²から5600mW/cm²の受光エネルギー範囲になるような照射条件、あるいは電子線照射装置によって20Mrad・m/minから360Mrad・m/minの範囲で電子線を0.2秒～5時間照射する条件で架橋エネルギー照射することを特徴とする請求項6に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高いイオン伝導性と耐熱性及びメタノールバリア性を有するイオン伝導膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】大気汚染や地球温暖化などの問題解決への取り組みが叫ばれている中、排気ガス抑制型自動車の開発に対する期待が高まりを見せている。特に固体高分子型燃料電池は、エネルギー総合効率が高く、環境性が高いなどの様々な利点があり、新しいクリーンな電気自動車用発電形式として期待が大きい。一般的に燃料電池と呼ばれる発電方式は、水の電気分解の逆反応を利用して燃料（水素など）の持っているエネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すものである。一般に構成上の特徴からリン酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型及び固体高分子型の4種類に代表される。

【0003】前記4種類に代表される中の固体高分子型燃料電池（PEFC）に用いられているイオン伝導膜としては、商品名「ナフィオン」などのパーフルオロアルキルスルホン酸の非架橋型のイオン伝導膜が用いられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記フッ素系イオン伝導膜は高い化学的安定性と耐熱性を有しており、固体高分子型燃料電池の実用性を高めるために重要な役割を果たしている。しかしながら、従来用いられているフッ素系イオン伝導膜は、本来食塩を電気分解して苛性ソーダと塩素ガスを工業レベルで取り出す際の隔膜として開発

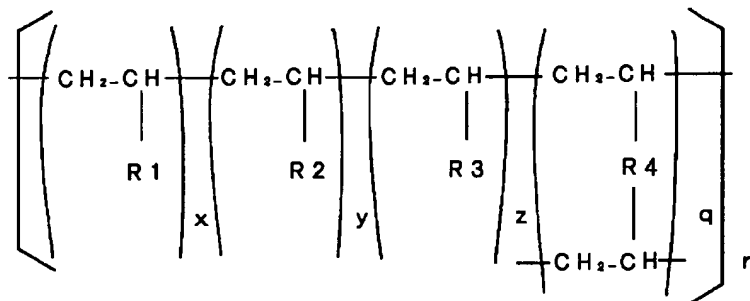
されたものであって、燃料電池用の材料として開発されたものではなく、膜抵抗が大きいため燃料電池の発電エネルギー効率が低下していることが指摘されており、多くの改良点が課題として残されている。

【0005】また、ダイレクトメタノール型燃料電池（DMFC）の基礎研究の分野においてもフッ素系イオン伝導膜が有する多数の優位性を模倣しながら補足的にダイレクトメタノール型燃料電池として必要な機能を加えて行く方法が採用される場合が多い。これらの機能としては、1）メタノールバリア性、2）耐熱性、3）イオン伝導性、4）力学的強度、5）低価格性などであるが、これらの機能は全て関連しており、これらの中で1つの機能を向上させて行くと他の機能が低下する傾向が有る。例えば、ダイレクトメタノール型燃料電池の場合は現状では触媒活性が低いことから電池の稼動温度を130℃～200℃まで高い温度範囲に設定しなければならない。しかしながら、従来膜においてはスルホン酸基が有する高い酸性の影響によりポリマー主鎖の切断が発生するなどの酸化分解が起こる。さらに、メタノールクロスオーバーに起因したカソードにおける還元反応の妨害が起こり、電池の発電効率が低下する。従って、上記の機能をバランスよく向上させることが課題である。

【0006】本発明の目的は上記の課題に鑑みて、メタノールバリア性、耐熱性、高いイオン伝導性、力学的強度及び低価格性を有するイオン伝導膜及びその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明によるイオン伝導膜は、（構造式1）



I

II

III

IV

芳香族系モノマーI、イオン伝導系モノマーII、高容積モノマーIII及び架橋剤IVからなる上記構造式1のイオン伝導樹脂と繊維集合体とを膜状に複合したことを特徴とするものである。

【0008】また、前記の芳香族系モノマーIが芳香族系ビニルモノマーからなり、イオン伝導系モノマーIIが酸性基を有するビニルモノマーからなり、高容積モノマーIIIがケイ素-酸素、ケイ素-炭素、炭素-炭素結合の何れか1つ又は全部により立体的で籠形状を形成したものからなり、架橋剤IVは芳香族環からなり、有機繊維

又は無機繊維の網状、織布状、不織布状、フィブリル状のうちから選択された繊維集合体と複合化されたことを特徴とするものである。

【0009】さらに、前記の芳香族系モノマーIはR1＝炭素数が所要個数の芳香族官能基からなり、イオン伝導系モノマーIIはR2＝炭素数が所要個数の炭化水素部分と所要個数のヘテロ原子を含む場合を許容するエーテル、エステル、アクリルアミド、アミド、アルキル部分及びスルホン酸基、リン酸の何れか1つ又は全部とが直鎖又は分岐直鎖状に化学結合したイオン伝導基を有する

ものからなり、高容積モノマーIIIは所要個数のケイ素又は酸素原子によって囲まれる2個の環状化合物が、相対するケイ素原子同士において酸素原子を介してケイ素-酸素-ケイ素結合する場合、所要本数のケイ素-酸素-ケイ素結合によって連結されることにより構成する籠形状化合物において、ケイ素が所要数員環の環状脂肪族系炭素化合物と化学結合した構造を呈する嵩さ高い官能基を有するものからなり、架橋剤IVは芳香族環からなり、これらのビニルモノマーが共重合及び架橋したイオン伝導樹脂と合成繊維又はセラミックス、ガラス、金属、非金属系元素化合物のうち何れかからなる網状、織布状、不織布状、フィブリル状のうちから選択された繊維集合体がイオン伝導膜内部に包含されたことを特徴とするものである。

【0010】さらにまた、前記芳香族系モノマーIが α -ブチルスチレン、イオン伝導系モノマーIIが2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、高容積モノマーIIIがプロピルメタクリルPOSS、架橋剤IVがビスフェノールAグリセロレートジアクリレートであるイオン伝導樹脂中にガラス不織布が複合化されたことを特徴とするものである。

【0011】上記イオン伝導膜の製造方法は芳香族系モノマーIの重量含有率が5%~80%、高容積モノマーIIIが0.1%~50%、また架橋剤IVが0.02%~30%、疎水性重合開始剤が0.01%~20%さらには有機溶剤が1%~85%の各範囲内で構成される疎水重合相と、イオン伝導系モノマーIIが3%~90%、親水性重合開始剤が0.03%~25%また水が6%~95%の各範囲で含まれる親水性重合相からなるビニルモノマー溶液に対して繊維集合体をピックアップ20%~520%の範囲で含浸したことを特徴とするものである。尚、疎水性重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾフェノン、ベンゾイルパーオキシド、過酸化 α -ブチルなどが挙げられるが、これらの開始剤に限定されるものではない。親水性重合開始剤としては、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩などが挙げられるが、特にこれら開始剤に限定されるものではない。

【0012】また、上記イオン伝導膜の他の製造方法は、芳香族系モノマーIの重量含有率が5%~80%、高容積モノマーIIIが0.1%~50%、また架橋剤IVが0.02%~30%、疎水性重合開始剤が0.01%~20%さらには有機溶剤が1%~85%の各範囲内で構成される疎水重合相と、イオン伝導系モノマーIIが3%~90%、親水性重合開始剤が0.03%~25%また水が6%~95%の各範囲で含まれる親水性重合相に対して繊維集合体をピックアップ20%~520%の範囲で含浸した後、合成樹脂フィルムを用いて繊維集合体

に密着させ、架橋エネルギーを繊維集合体に照射してビニルモノマー及び架橋剤を重合させることを特徴とするものである。

【0013】上記架橋エネルギーを繊維集合体に照射する方法は、熱伝導体、赤外線、遠赤外線照射装置の何れかにより繊維集合体のビニルモノマー含浸温度が35℃~220℃の範囲で0.5秒~4時間維持される条件又は波長190nm~700nmの範囲の紫外光又は可視光照射器を用いてビニルモノマー含浸体表面が0.5mW/cm²から5600mW/cm²の受光エネルギー範囲になるような照射条件、あるいは電子線照射装置によって20Mrad・m/minから360Mrad・m/minの範囲で電子線を0.2秒~5時間照射する条件で架橋エネルギー照射することを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施例を図面に基づいて説明する。図面について、図1はフッ素系イオン伝導膜の高分子構造、図2はフッ素系膜内部の親水-疎水相モデル、図3はPOSS基の構造、図4はメタノール排除性測定セル、図5は実施例1における要求特性の改良効果、図6は実施例2における芳香族系モノマーの重量含有率とイオン伝導値との関係、図7は実施例3におけるメタノール排除性基の重量含有率と膜強度との関係、図8は実施例4における架橋剤の重量含有率と膜強度との関係、図9は実施例5における重合開始剤の重量含有率とイオン伝導値との関係、図10は実施例6における有機溶剤の重量含有率とメタノール排除性値との関係、図11は実施例7におけるイオン伝導系モノマーの重合含有率とイオン伝導値との関係、図12は実施例8における親水性重合開始剤の重量含有率と耐熱値との関係、図13は実施例9における水の重量含有率と耐熱値との関係、図14は実施例10におけるピックアップとイオン伝導値との関係、図15は実施例11における硬化温度と膜強度との関係、図16は実施例12における硬化時間とメタノール排除値との関係、図17は実施例13における紫外-可視光線波長と膜強度の関係、図18は実施例14における受光エネルギー密度とイオン伝導値との関係、図19は実施例15における電子線強度と耐熱値との関係、図20は実施例16における受光エネルギー密度とイオン伝導値との関係を示すものである。

【0015】尚、請求項3における前記芳香族系モノマーIは、R1=炭素数が1~20個までの芳香族官能基からなり、これの具体的な例はスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、trans- β -メチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、ビニルピレン、N-ビ

ニルカルバゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、或いは1-ビニルイミダゾールなどであるが、これらに限定されるものではない。イオン伝導系モノマーIIはR2=炭素数が1~18個までの炭化水素部分と1~5個までのヘテロ原子を含む場合を許容するエーテル、エステル、アクリルアミド、アミド、アルキル部分及びスルホン酸基、リン酸の何れか1つ又は全部が直鎖又は分岐直鎖状に化学結合したイオン伝導基を有するものからなり、これの具体的な例は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、4-スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸、ビニルプロパンスルホン酸、エチルジエチルホスホアセテート、ビニリン酸、アリルリン酸などであるが、これらの化合物に限定されるものではない。高容積モノマーIIIは3~80個までのケイ素又は酸素原子によって囲まれる2個の環状化合物が、相対するケイ素原子同士において酸素原子を介してケイ素-酸素-ケイ素結合する場合、3~80本のケイ素-酸素-ケイ素結合によって連結されることにより構成する籠形状化合物において、ケイ素が3~12員環の環状脂肪族系炭素化合物と化学結合した構造を呈する嵩高い官能基を有するものからなり、例えばプロピルメタクリルPOSS、ビニルPOSS、POSSアクリルアミド、アリルPOSS、メタリルPOSS、メタクリルPOSS、アクリル酸POSS等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。架橋剤IVは芳香族環からなり、これの具体的な例としてはビスフェノールAグリセレートジアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、ジアリルテトラプロモフタレート、ジアリルジフェニルシラン、ジアリルジフェニルホスフィン等が挙げられるが、これらの架橋剤に限定されるものではない。これらのビニルモノマーが共重合及び架橋したイオン伝導樹脂と合成繊維又はセラミックス、ガラス、金属、非金属系元素化合物のうち何れかからなる網状、繊維状、不織布状、フィブリル状のうちから選択された繊維集合体がイオン伝導膜内部に包含されたものである。非金属系元素化合物としては炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素などであるが、これらの化合物に限られるものではない。上記R1、R2の炭素数、R3のケイ素又は酸素原子個数、ケイ素-酸素-ケイ素結合本数及びケイ素の員環数の各数値範囲が望ましい範囲であるが、必ずしもこの各数値範囲に限定されるものではない。

【0016】

【実施例1】 α -ブチルスチレン5.25g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.8g、プロピルメタクリルPOSS0.25g、ビスフェノールAグリセレートジアクリレート1.0gをN、N'-ジメチルホルムアミド8ml及び水3mlの混合溶媒に

溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル20mgを添加して得られた溶液を20メッシュのポリプロピレンネットにピックアップ250%で含浸した後、熱ロールを用いて10℃で3分加熱架橋することにより、イオン伝導膜を得た。尚、POSS基の構造は図3に示す通りである。

【0017】上記得られたイオン伝導膜のメタノール排除性能を次のようにして測定した。すなわち図4に示す測定用セル構成において、メタノール透過性幅10mmの合わせ代付きガラス円筒(内容量98ml)2個を準備し、その間に直径70mmのイオン伝導膜を挟み込んで、イオン伝導膜のメタノール透過直径を50mmとし、一方のガラス円筒内部には3重量%のメタノール水溶液をいれ(メタノール相)、もう一方のガラス円筒内部には蒸留水を充填した(水相)。これらの測定セルを組み上げた時を測定開始と定め、30分経過後の水相から一部水をサンプリングした後、日立製作所G-5000型ガスクロマトグラフ(FID検出器)を用いて分析し水相中のメタノール濃度Miを定量した。

【0018】同様にフッ素系イオン伝導膜(比較例)を用いて測定したメタノール濃度Mfとすると、メタノール透過抑制値を相対値として下記の式(1)のように定義した。

$$\text{メタノール排除値} = Mf / Mi \cdots \text{式(1)}$$

その結果は図5に示すように、従来、直接メタノール型燃料電池のイオン伝導膜として用いられているフッ素系イオン伝導膜(比較例)に比べて本発明によるイオン伝導膜は、より高いメタノール排除性を示した。

【0019】耐熱性に関しては、次のようにして評価した。前記得られたイオン伝導膜から一部をサンプリングし、TG-DTAを用いて空気中にてイオン伝導膜の熱分解開始温度Tiを測定した。同様に従来フッ素系イオン伝導膜の熱分解開始温度Tfを測定し、下記の式(2)のように耐熱性をフッ素系膜が示す値の相対値として定義した。

$$\text{耐熱性値} = Ti / Tf \cdots \text{式(2)}$$

その結果は図5に示すように、本発明によるイオン伝導膜の耐熱性値は従来膜であるフッ素系膜の値より大きく、より高い耐熱性を示した。

【0020】イオン伝導性に関しては次のようにして評価した。縦4.0cm、横4.0cm、厚み0.5cmのフッ素樹脂製板の中央部に縦0.5cm、横1.0cmの液だめを削り貫いて、縦1.0cm、横2.5cm、厚み10ミクロンの白金箔を調製し、白金箔の1.0cmの辺が、フッ素樹脂製板の液だめの1.0cm辺に対して接するようにフッ素樹脂製板上に貼付した。

【0021】この板を2個作製した後に、塩化白金酸の1/40N硝酸水溶液に浸し、浴電圧3.0V、電流密度40mA/cm²にて1時間、白金箔上に白金黒をメッキした。このフッ素樹脂製板を1%硫酸中に浸して

対極に白金電極を用いて、白金電極側を負極、フッ素樹脂製板の白金箔側を正極として電圧3.0Vにて10分間通電する操作を2枚のフッ素樹脂製板のそれぞれについて行った。

【0022】このようにして得られた白金黒メッキのフッ素樹脂製板2枚の間に縦1.0cm、横1.5cmにカットしたイオン伝導膜を挟み込み、白金箔をソーラートロン社製インピーダンスアナライザS1-1260に接続し、交流法により膜のイオン伝導度を算出した。本発明によるイオン伝導値を下記の式(3)のように定義した。

イオン伝導値 = I_i / I_f … 式(3)

I_f : 従来のフッ素系のイオン伝導度

I_i : 本発明による膜のイオン伝導度

その結果は図5に示すように、イオン伝導性においても本発明によるイオン伝導膜の方が従来膜のイオン伝導性よりも大きいことが判明した。

【0023】膜の強度に関しては、次のようにして評価した。縦15cm、横0.5cmのイオン伝導膜を引っ張り試験機に掛け、チャック間距離10cmにてサンプルを引っ張りにより破断させたときの応力をイオン伝導膜の断面積で除すことによって引っ張り強度を S_i 、従来のフッ素系膜の引っ張り強度を S_f とすると、膜強度を式(4)のように定義した。膜強度 = S_i / S_f … 式(4) その結果は図5に示すように、本発明による膜強度は従来のフッ素系膜に比べて高い膜強度を有していた。

【0024】

【実施例2】実施例1においてイオン伝導膜を調製する際の α -ブチルスチレンの重量含有率を変化させた場合のイオン伝導値を測定した結果は図6に示すように、 α -ブチルスチレン重量含有率が5%~80%の範囲においてイオン伝導値が従来膜に比べて大きくなっており、芳香族系モノマーの重量含有率は請求項5に記載した範囲が適切である。

【0025】

【実施例3】実施例1においてイオン伝導膜を調製する際に、プロピルメタクリルPOSSの重量含有率を変化させたときの膜強度は図7で示すように、プロピルメタクリルPOSSの重量含有率が0.1%~50%の範囲において膜強度が従来膜の値よりも大きくなっており、高容積モノマーの重量含有率は請求項5に記載した範囲が妥当である。

【0026】

【実施例4】実施例1においてイオン伝導膜を調製する際に、架橋剤としてビスフェノールAグルセロレートジアクリレート(重量含有率を変化させた場合の膜強度変化は図8で示すように、0.02%~30%の範囲で従来膜の値よりも大きくなっており、請求項5に記載した範囲が適切である。

【0027】

【実施例5】実施例1において疎水性重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルの重量含有率を変化させたときのイオン伝導値は図9で示すように、疎水性重合開始剤の重量含有率が0.01%~20%の範囲において従来のフッ素系膜の値より大きくなっており、疎水性重合開始剤の重量含有率は請求項5に記載した範囲は妥当である。

【0028】

【実施例6】実施例1においてイオン伝導膜を調製する場合、有機溶剤の重量含有率とメタノール排除値との関係は、図10で示すように、有機溶剤の重量含有率は1%~85%の範囲のときにメタノール排除値が従来膜の値よりも大きくなっており、有機溶剤の重量含有率は請求項5に記載した範囲は妥当である。

【0029】

【実施例7】実施例1においてイオン伝導膜を調製する場合にイオン伝導系モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の重量含有率とイオン伝導値との関係は図11で示すように、イオン伝導値は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の重量含有率は3%~90%の範囲のときにイオン伝導値が従来膜よりも大きくなっており、イオン伝導系モノマーの重量含有率は請求項5に記載した範囲が適切である。

【0030】

【実施例8】実施例1においてイオン伝導膜を製造する際、親水性重合開始剤としてペルオキシニ二硫酸アンモニウムの重量含有率を変化させるときの耐熱値は図12に示すように、耐熱値はペルオキシニ二硫酸アンモニウムの重量含有率は0.03%~25%の範囲内において従来のフッ素系膜の値よりも大きくなっており、親水性重合開始剤の重量含有率は請求項5に記載した範囲が適切である。

【0031】

【実施例9】実施例1においてイオン伝導膜を製造する際、水の重量含有率を変化させたときの耐熱値は図13で示すように、水の重量含有率は6%~95%の範囲で耐熱性が従来膜よりも大きくなっており、水の重量含有率は請求項5に記載した範囲が適切である。

【0032】

【実施例10】実施例1においてイオン伝導膜を製造するとき、繊維集合体であるポリプロピレンネットをモノマー溶液相に含浸する際にピックアップとイオン伝導値との関係は図14に示すように、ピックアップが20%~520%の範囲でイオン伝導値が従来膜よりも大きくなっており、繊維集合体のピックアップは請求項5に記載した範囲が妥当である。

【0033】

【実施例11】実施例1においてビニルモノマー溶液を含浸した繊維集合体及び架橋によって硬化させる場合、

硬化温度を変化させたときのイオン伝導膜の強度は図15で示すように、硬化温度は35℃～220℃の範囲にて従来膜の値よりも大きくなっており、硬化温度は請求項7に記載した範囲が適切である。

【0034】

【実施例12】実施例1においてイオン伝導膜の硬化時間を変化させたときのイオン伝導膜が示すメタノール排除値は図16に示すように、硬化時間は0.5秒～4時間の範囲において従来膜の物性よりも大きくなっており、硬化時間は請求項7に記載した範囲が適切である。

【0035】

【実施例13】実施例1におけるモノマー溶液中、疎水性重合開始剤のアゾビスイソブチロニトリルをベンゾフェノンに変化した配合内容を採用し、熱ロールの代わりに紫外線照射装置を用いた場合、膜強度に関しては、図17に示すように紫外線の波長が190nm～700nmの範囲で従来膜の値よりも大きくなっており、紫外線照射装置による紫外線の波長は請求項7に記載した範囲が適切である。

【0036】

【実施例14】実施例13においてビニルモノマー含浸体表面が受ける紫外可視光線の受光エネルギー密度を変化させた場合は、イオン伝導膜のイオン伝導値の変化は図18に示すように、受光エネルギー密度は0.5mW/cm² から5600mW/cm² の範囲で従来膜のイオン伝導性よりも優れており、受光エネルギー密度は請求項7に記載した範囲が適している。

【0037】

【実施例15】実施例13において紫外線ランプの代わりに電子線照射装置を用いた場合の電子線の照射エネルギーを変化させたときのイオン伝導膜の耐熱値は図19に示すように、20Mrad・m/min～30Mrad・m/minの範囲で電子線を照射したときにイオン伝導膜が示す耐熱性は従来膜よりも大きくなったので、電子線照射装置による電子線の照射エネルギーは請求項7に記載した範囲が適している。

【0038】

【実施例16】実施例15において電子線の照射時間を変化させたときのイオン伝導膜のイオン伝導値は図20に示すように、0.2秒～5時間の範囲で従来膜の値を上回っており、電子線照射装置による電子線の照射時間は請求項7に記載した範囲が適切である。

【0039】ところで、ダイレクトメタノール型燃料電池(DMFC)においてメタノールクロスオーバーは重要な問題である。メタノールは水分とともにアノード(負極、燃料極)からイオン伝導膜中を浸透してカソード(正極、酸素極)へと浸透することによって電極触媒反応を阻害するといわれている。DMFCにおける主な電極反応は以下の通りである。

アノード： $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

カソード： $0.5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

このうち浸透してきたメタノールはカソードの還元反応を阻害するのでDMFC全体としての出力、すなわち、電池の発電効率は低下してしまう。

【0040】そこで、本発明はイオン伝導膜を形成する高分子構造中にメタノール排除性官能基を導入する事によって膜中のメタノールの拡散を抑制した。図3に示すように、メタノール排除性官能基としてヘパタシクロペンチルペンタシクロオクタシロキサン1-イルであるPOSS基を導入した。図3の構造は、2個の環状のケイ酸塩が化学結合(Si-O-Si)した形をしている。膜中を拡散するメタノール分子は数個の水分を引き連れてメタノール水分子集団を形成している。前記POSS基は箆形状構造をしているので、これらメタノール水分子集団が箆の中に取り込まれる。

【0041】次に、ケイ素は疎水性が高く、原子半径が約0.04nmと元素のなかではかなり小さい部類に属しており、また高い疎水性(親油性)も有しており、疎水性が局在化している。メタノール分子は水よりもメチル基の分だけ、非常に僅かな差であるが、疎水性が大きい。そこで、前記箆の中に取り込まれたメタノール水分子は疎水性-疎水性相互作用により吸引されるので、水分子よりもPOSS基から脱出する速度に遅れが生じる。その結果、メタノール分子はPOSS基が有する箆効果と疎水性局在化効果とによって膜中における拡散が抑制されるのである。尚、POSS基は疎水性が局在しているのでイオン伝導膜全体の疎水性を上げることなく膜中の疎水性を上昇させることが可能である。

【0042】DMFCのイオン伝導膜に用いるためのポリマー分子の設計については、従来のPEFCやDMFCに用いられているフッ素系膜において、フッ素は基本的にメタノールとの親和性が大きく、クロスオーバーを抑制する効果はあまり期待できない。従って、これらポリマーの分子設計では炭化水素系の原料(モノマー)を用いた。

【0043】その構造材料の実施例として請求項4に記載しているように、トープチルスチレンを選択した。このトープチルスチレンはモノマーの疎水性がより大きい。従って、より大きい疎水性-疎水性相互作用を期待できるので、膜構造をより強固にすることができる。また、架橋剤にビフェノールAタイプを用いた。この架橋剤の構造は一般的にポリマー中で高い結合力を持っている。よって、これらにより架橋強度と耐熱性を保持するものである。

【0044】尚、本発明によるイオン伝導膜は固体高分子型燃料電池の他に電気化学式センサー、発光素子、ラップトップパソコンのフラットパネル等に適用することが可能である。

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明によると、高いメタ

ノール排除性、耐熱性を有し、大きなイオン伝導性、膜強度、硬化温度及び硬化時間による膜の物性等がバランスよく得られ、燃料電池の発電エネルギー効率を上昇させたイオン伝導膜を低価格で提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明フッ素系イオン伝導膜の高分子構造図

【図2】本発明におけるフッ素系膜内部の親水-疎水相モデル

【図3】本発明におけるPOSS基の構造図

【図4】本発明において用いられるメタノール排除性測定セルを示す図

【図5】本発明の実施例1における要求特性の改良効果を示す棒グラフ

【図6】本発明の実施例2における芳香族系モノマーの重量含有率とイオン伝導値との関係を示すグラフ

【図7】本発明の実施例3におけるメタノール排除性基の重量含有率と膜強度との関係を示すグラフ

【図8】本発明の実施例4における架橋剤の重量含有率と膜強度との関係を示すグラフ

【図9】本発明の実施例5における重合開始剤の重量含有率とイオン伝導値との関係を示すグラフ

【図10】本発明の実施例6における有機溶剤の重量含

有率とメタノール排除性値との関係を示すグラフ

【図11】実施例7におけるイオン伝導系モノマーの重合含有率とイオン伝導値との関係を示すグラフ

【図12】実施例8における親水性重合開始剤の重量含有率と耐熱値との関係を示すグラフ

【図13】本発明の実施例9における水の重量含有率と耐熱値との関係を示すグラフ

【図14】本発明の実施例10におけるピックアップとイオン伝導値との関係を示すグラフ

【図15】本発明の実施例11における硬化温度と膜強度との関係を示すグラフ

【図16】本発明の実施例12における硬化時間とメタノール排除値との関係を示すグラフ

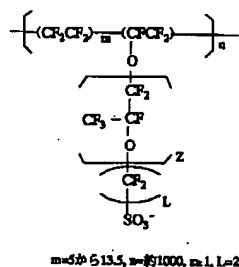
【図17】本発明の実施例13における紫外-可視光線波長と膜強度の関係を示すグラフ

【図18】本発明の実施例14における受光エネルギー密度とイオン伝導値との関係を示すグラフ

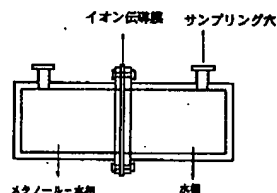
【図19】本発明の実施例15における電子線強度と耐熱値との関係を示すグラフ

【図20】本発明の実施例16における電子線照射時間とイオン伝導値との関係を示すグラフ

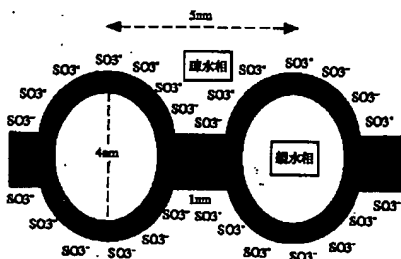
【図1】



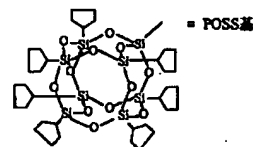
【図4】



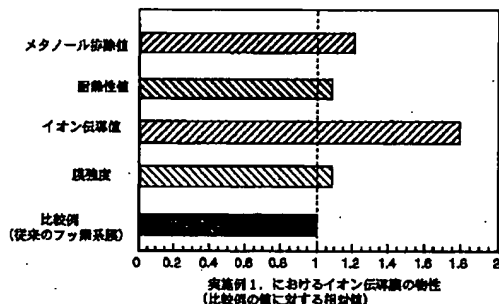
【図2】



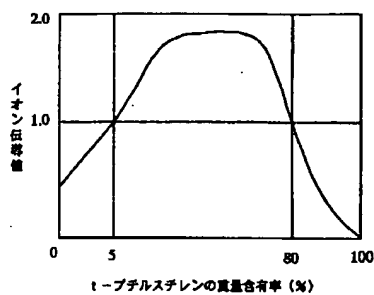
【図3】



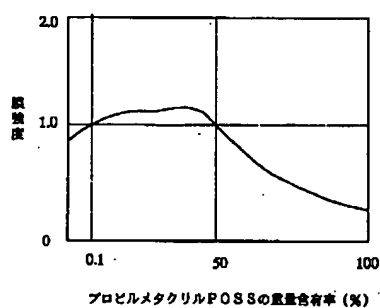
【図5】



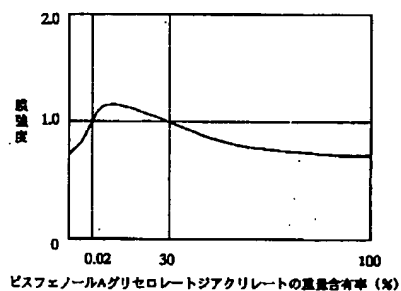
【図6】



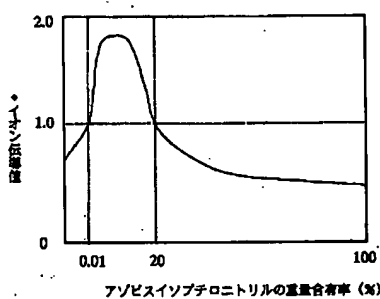
【図7】



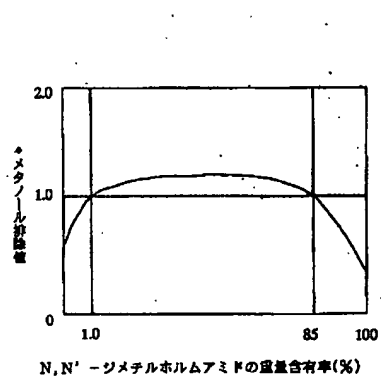
【図8】



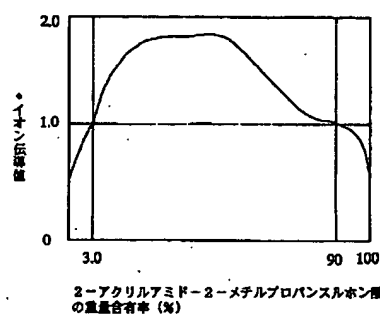
【図9】



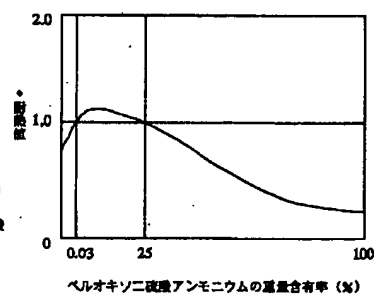
【図10】



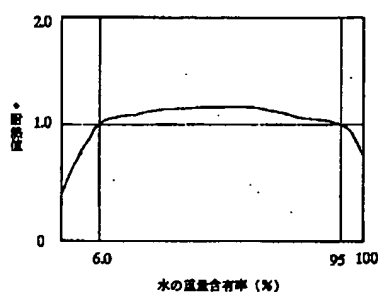
【図11】



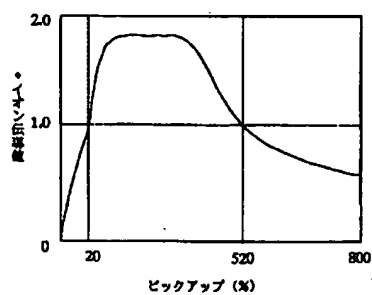
【図12】



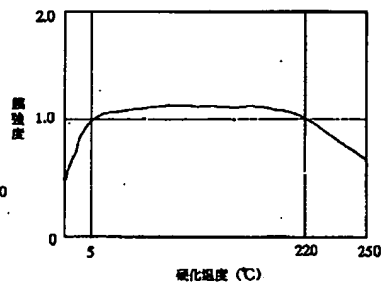
【図13】



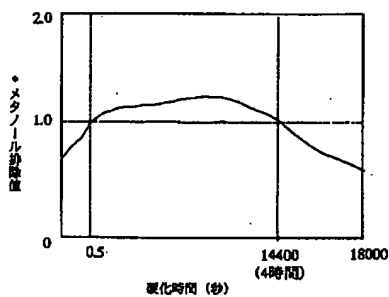
【図14】



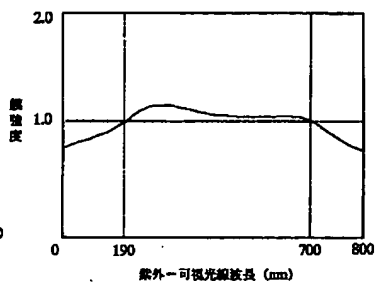
【図15】



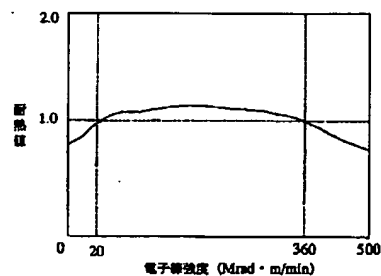
【図16】



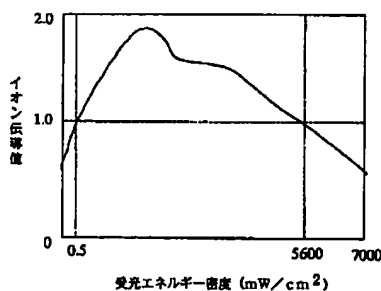
【図17】



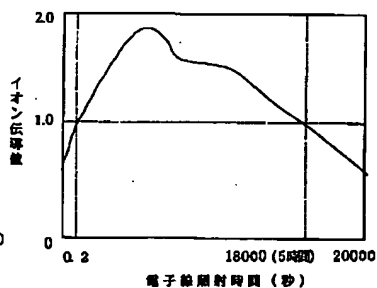
【図19】



【図18】



【図20】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08F 220/30
220/38
220/58
228/02
230/02

C08J 5/18

識別記号

CER

FI

C08F 220/30
220/38
220/58
228/02
230/02

C08J 5/18

テマコード(参考)

5H026

CER

C08K 7/02
C08L 25/16
H01M 8/02

C08K 7/02
C08L 25/16
H01M 8/02

P

Fターム(参考) 4F071 AA22X AA35X AF37 AH15
BA02 BB03 BC01
4J002 BB122 BC011 BC081 BC091
BC111 BG051 BG071 BG131
FA042 FA046 GQ02
4J011 QA09 QA11 QA12 QA20 QA39
QA40 QA42 QA43 SA21 UA01
WA10
4J015 AA03 AA10 BA05 BA06 BA14
4J100 AB00Q AB02Q AB03Q AB07P
AB08Q AB15S AB16S AL08R
AL66S AM21P AP01P AP07P
AP16R AQ06Q AQ12Q AQ19Q
BA02S BA03S BA56P BA64P
BA81R BC03R BC45S BC51R
CA06 JA43
5H026 AA06 BB00 BB03 CX02 CX03
CX04 CX05 EE02 EE11 EE18
HH00 HH03 HH05 HH08 HH10